

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/72

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 45 779 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 45 779

21

Aktenzeichen:

P 26 45 779.4-44

22

Anmeldetag:

9. 10. 76

43

Offenlegungstag:

13. 4. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

**Verfahren zur Herstellung emulgatorfreier, anionischer
Polyurethandispersionen**

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

**Eckert, Guenter, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;
Stutz, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 7500 Karlsruhe**

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 26 45 779 A 1

2645779

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien, wäßrigen Polyurethan-Dispersionen aus Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5 000, Diisocyanaten, wasserlöslichen Salzen von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren mit mindestens einem an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom und Verbindungen ohne Salzgruppen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molegewicht unter 300 als Kettenverlängerungsmitteln, durch Lösen oder Dispergieren der Polyurethane in wäßrig-organischen Lösungsmitteln und Entfernen der organischen Lösungsmittelanteile, dadurch gekennzeichnet, daß als Diisocyanat eine Kombination von aromatischen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit 10 bis 50 Mol% (cyclo)-aliphatischem Anteil verwendet wird, und daß entweder zuerst die aromatischen, danach die (cyclo)-aliphatischen Diisocyanate oder beide gleichzeitig eingesetzt werden.

BASF Aktiengesellschaft

33
R

809815/0372

BAD ORIGINAL

Verfahren zur Herstellung emulgatorfreier, anionischer Polyurethan-dispersionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung emulgatorfreier, anionischer Polyurethan-Dispersionen, aus denen sich Überzüge mit verbesserten Eigenschaften erzielen lassen.

Die Herstellung emulgatorfreier, wäßriger Polyurethan-Dispersionen durch Einbau ionischer Zentren in das Polymermolekül, Lösen in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel und Entfernen des organischen Lösungsmittels ist beispielsweise aus der DT-AS 14 95 745 sowie aus der Zeitschrift "Angewandte Chemie", 82/2 (1970), Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Seiten 53 - 90 bekannt.

Die DT-OS 20 34 479 lehrt darüber hinaus, daß hierbei als Ausgangsprodukt Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 350 bis 10 000 und zur Einführung der ionischen Zentren äquimolare Additionsprodukte aus den Alkalisalzen von α -olefinischen Carbonsäuren an aliphatische diprimäre Diamine besonders geeignet sind. Die Dispergierung kann dabei in beliebiger Weise erfolgen, bevorzugt wird so gearbeitet, daß zunächst die höhermolekulare Polyhydroxylverbindung in der Schmelze mit überschüssigem Diisocyanat zu einem Präpolymeren mit Isocyanatendgruppen umgesetzt, dieses in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden organischen Lösungsmittel aufgenommen und mit einer wäßrigen Lösung des Salzgruppen-enthaltenden Diamins und anschließend mit Wasser versetzt wird. Das organische Lösungsmittel wird dann abdestilliert.

Aus den in dieser Weise erhältlichen Dispersionen hergestellte Überzüge weisen jedoch noch gewisse Mängel auf, die ihrer technischen Verwendung, insbesondere als Lederbeschichtungen, entgegenstehen. So erhält man mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten zwar feinteilige, stabile Dispersionen, doch sind die

daraus erhältlichen Überzüge sehr weich und haben einen gummiartigen Griff. Aromatische Diisocyanate ergeben hingegen relativ grobteilige Dispersionen, die leicht zum Sedimentieren neigen, und die daraus hergestellten Überzüge weisen ein mangelhaftes Festigkeits- und Verschleißverhalten auf.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyurethan-Dispersionen ohne die genannten Nachteile zu entwickeln.

Es wurde nun gefunden, daß sich die beschriebenen Nachteile beseitigen lassen, wenn man zum Aufbau von Polyurethan-Ionomeren eine Kombination von aliphatischen oder cycloaliphatischen mit aromatischen Diisocyanaten, und zwar entweder zuerst das aromatische, dann das (cyclo)-aliphatische oder beide gleichzeitig, einsetzt. Polyurethan-Ionomere aus diesen Isocyanat-Kombinationen sind durch den Stand der Technik nicht nahegelegt, zumal die Komponenten bekanntlich sehr verschieden schnell reagieren, und sind den bekannten aus rein aliphatischen oder rein aromatischen Diisocyanaten in überraschender Weise überlegen. Sie bilden feinteilige, stabile Dispersionen, aus denen sich harte und gleichzeitig zähe Überzüge mit hervorragendem Festigkeits- und Verschleißverhalten herstellen lassen.

Die Kombination von (cyclo)aliphatischen mit aromatischen Diisocyanaten zum Aufbau der erfindungsgemäßen Polyurethan-Ionomeren verfolgt den Zweck, in das Polymermolekül längere polare Segmente von aromatischem Diisocyanat und Kettenverlängerungsmitteln einzubauen. Das fertige Polyurethan enthält dann sowohl durch längere Ketten von z.B. Polyestern oder Polyäthern voneinander getrennte Segmente aus aromatischem Diisocyanat und Kettenverlängerungsmitteln ohne Salzgruppen als auch Segmente aus aliphatischem oder cycloaliphatischem Diisocyanat und Kettenverlängerungsmitteln, welche ionische Gruppen enthalten. Dies ist erfindungswesentlich. Ein derartiger segmentierter Molekülaufbau mit Hilfe einer Kombination von (cyclo)aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten bei der Herstellung von Dispersionen ist durch den Stand der Technik nicht nahegelegt. Er führt zu einer günstigen Eigenschaftskombi-

4
nation: stabile, feinteilige Dispersionen bei ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Imprägnierungen, Überzüge und Filme. Die geschilderten Nachteile der entsprechenden bekannten Produkte werden dadurch überwunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien, wäßrigen Polyurethan-Dispersionen aus

- A) Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5 000;
- B) Diisocyanaten;
- C) wasserlöslichen Salzen von aliphatischen Amino- (vorzugsweise Diamino-) carbon- oder -sulfonsäuren mit mindestens einem, vorzugsweise zwei an verschiedene Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatomen und
- D) Verbindungen ohne Salzgruppen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molgewicht unter 300 als Kettenverlängerungsmitteln,

durch Lösen oder Dispergieren der Polyurethane in wäßrig-organischen Lösungsmitteln und Entfernen der organischen Lösungsmittelanteile, dadurch gekennzeichnet, daß als Diisocyanat eine Kombination von aromatischen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit 10 bis 50 Mol% (cyclo)-aliphatischem Anteil verwendet wird, und daß entweder zuerst die aromatischen, danach die (cyclo)-aliphatischen Diisocyanate oder beide gleichzeitig eingesetzt werden.

Geeignete Dihydroxylverbindungen (A) sind die bekannten Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polylactone, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide mit 2 endständigen Hydroxylgruppen. Die Molekulargewichte dieser Dihydroxylverbindungen sollten im Bereich zwischen 500 und 5 000 liegen, wobei der Bereich zwischen 750 und 3 000 besonders vorteilhaft ist. Selbstverständlich können auch

Gemische dieser höhermolekularen Dihydroxylverbindungen untereinander eingesetzt werden. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Hydroxylverbindungen mit im Mittel mehr als zwei Hydroxylgruppen pro Molekül mitverwendet werden. Diese höherfunktionellen Polyhydroxylverbindungen sollten dann aber nur in solchen Mengenverhältnissen angewandt werden, daß die Funktionalität insgesamt einen Wert von 2,2 nicht übersteigt. Normalerweise werden jedoch difunktionelle Polyhydroxylverbindungen bevorzugt. Weniger als 2 Hydroxylgruppen dürfen sie im Mittel nicht tragen.

Geeignete Diisocyanate (B) sind die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate wie 1,4-Butandiisocyanat, 1,6-Hexandiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylyldiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, sowie deren technischen Isomerengemische. Gemischte aliphatisch-aromatische Diisocyanate sind anstelle der rein aliphatischen ebenfalls für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Das molare Verhältnis der (cyclo)-aliphatischen zu den aromatischen Diisocyanaten liegt zweckmäßig im Bereich von 1:1 bis 1:9, vorzugsweise von 1:2 bis 1:6.

Geeignete wasserlösliche Salze von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren (C) sind z.B. in der DOS 20 34 479 oder DOS 19 54 090 beschrieben. Es sind dies vorzugsweise die Alkalisalze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze, der Additionsprodukte von niederen aliphatischen diprimären Diaminen, z.B. Äthyldiamin, an ungesättigte Carbonsäuren wie (Meth)-Acrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure sowie Alkalisalze des Lysins. Allgemein bevorzugt werden Verbindungen mit zwei an verschiedene Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatomen sowie mit nur einer Salzgruppe im Molekül, also Verbindungen, die das Produkt wohl dispergierbar, aber nicht allzu hydrophil machen und die außerdem zur Kettenverlängerung geeignet sind. Auch die Alkalisalze der Additionsprodukte von Propansulton an aliphatische diprimäre Diamine sind gut geeignet. Sie werden in

solchen Mengen angewandt, daß die gesamte Polyurethan-Masse 0,02 bis 1 Gew.% salzartige Gruppen enthält.

Geeignete niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel (D) ohne Salzgruppen und mit Molekulargewichten unter 300 sind die üblichen Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,3 und -1,4, Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyäthoxyphenyl)-propan, Diäthylenglykol oder Dipropylenglykol, Diamine wie Äthylendiamin, Hydrazin, Piperazin, Isophorondiamin, Toluoldiamin, Diaminodiphenylmethan sowie Aminoalkohole und gegebenenfalls auch Wasser.

Die Isocyanatgruppen und die mit Isocyanat reaktionsfähigen Hydroxyl- und Aminogruppen sollen in ungefähr äquivalenten molaren Verhältnissen eingesetzt werden. Das Verhältnis der Zahl der Isocyanatgruppen zur Zahl der insgesamt mit Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoffatome soll im Bereich zwischen 0,9 und 1,2, bevorzugt zwischen 1,0 und 1,1 liegen.

Die Komponenten A, B, C und D sollen in solchen molaren Verhältnissen eingesetzt werden, daß das Verhältnis der höhermolekularen Hydroxylverbindungen (A) zu der Summe der Diisocyanate (B) sowie zu der Summe der Salzgruppen enthaltenden Verbindungen (C) und der niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel (D) im Bereich von $A:B:(C+D) = 1:2:1$ bis $1:14:13$ liegt. Besonders vorteilhaft ist der Bereich von $1:4:3$ bis $1:10:9$.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen und bekannten Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet werden.

Die Herstellung der Polyurethan-Massen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit den Diisocyanaten und den niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln ohne Salzgruppen in der Schmelze oder gegebenenfalls in Gegenwart eines unter 100°C siedenden und mit Wasser mischbaren, inerten organischen Lösungsmittels gegebenenfalls unter

Druck zu einem Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden (cyclo)-aliphatischen und aromatischen Diisocyanate (B) können dabei entweder im Gemisch miteinander oder auch in der genannten Reihenfolge nacheinander mit den höhermolekularen Dihydroxylverbindungen (A) und den niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln (D) umgesetzt werden. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der beiden Diisocyanate ist es häufig ausreichend, die Diisocyanate im Gemisch miteinander einzusetzen. Werden sie nacheinander mit den Hydroxylverbindungen A und D umgesetzt, dann ist es erfindungswesentlich, zuerst das aromatische und dann das (cyclo)-aliphatische Diisocyanat einzusetzen, um sicherzustellen, daß das Reaktionsprodukt mittelständige Segmente aus aromatischem Diisocyanat und Kettenverlängerer (D) sowie endständige (cyclo)-aliphatische Isocyanatgruppen aufweist. Bei der stufenweisen Umsetzung der beiden Diisocyanate ist es nicht wesentlich, vor der Zugabe des (cyclo)-aliphatischen Diisocyanats das aromatische Diisocyanat vollständig umzusetzen, sondern das (cyclo)-aliphatische Diisocyanat kann häufig bereits zu einem Zeitpunkt zugesetzt werden, zu dem erst ein Teil des aromatischen Diisocyanats reagiert hat.

Das so erhaltene Polyurethan mit endständigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanatgruppen wird gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden und gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel (weiter) verdünnt und bei einer Temperatur zwischen 20 und 50°C mit einer vorzugsweise wäßrigen Lösung der unter C genannten Salze von aliphatischen Amino-carbon- oder -sulfonsäuren versetzt. Die Umsetzung der Salze mit den Isocyanatgruppen erfolgt spontan und führt, soweit die carbon- oder sulfonsauren Salze mehr als eine N-H-Gruppe pro Molekül enthalten, zur Kettenverlängerung. In die Lösung des so erhaltenen Polyurethans mit eingebauten salzartigen Gruppen wird Wasser eingeführt und das organische Lösungsmittel destillativ entfernt.

Man erhält dabei feinteilige, stabile Dispersionen, die durch Eindampfen gegebenenfalls aufkonzentriert werden können. Im allge-

meinen werden Lösungsmittelfreie Latices mit einem Festkörpergehalt von 30 - 50 % bevorzugt.

Als niedrigsiedende Lösungsmittel kommen gegenüber Isocyanat inerte polare Lösungsmittel mit Siedepunkten unter 100°C in Frage, die mit Wasser mischbar sind, z.B. Aceton, Tetrahydrofuran oder Methyläthylketon.

Die Dispersionen können z.B. nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt werden: Die höhermolekularen überwiegend difunktionellen Hydroxylverbindungen (A) werden zunächst bei etwa 120°C im Wasserstrahlvakuum 30 Minuten entwässert, mit den Kettenverlängerungsmitteln ohne Salzgruppen (D) vermischt und gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln mit einem Gemisch der beiden Diisocyanate (B) oder zuerst mit dem aromatischen und dann mit dem (cyclo)-aliphatischen Diisocyanat bei 50 - 130°C zu einem Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt. Die Masse wird dann mit (weiterem) Lösungsmittel soweit verdünnt, daß ungefähr eine 30 - 50%ige Lösung resultiert. Die Präpolymerlösung wird nun mit einer Lösung des Alkalisalzes der Diaminocarbon- oder -sulfonsäure in Wasser versetzt. Nach Beendigung der Reaktion bei 20 bis 50°C wird die entsprechend dem gewünschten Feststoffgehalt der herzustellenden Dispersion berechnete Wassermenge zugefügt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Die so erhältlichen Dispersionen sind feinteilig und mehr als 6 Monate auch bei tropischen Temperaturen stabil. Sie können nach üblichen Verfahren zu Filmen, Folien, Überzügen, Beschichtungen, Lackierungen und Imprägnierungen der verschiedensten Substrate verarbeitet werden. Besonders eignen sich die Dispersionen zur Lederbeschichtung. Sie haften ausgezeichnet auf Leder, sind elastisch, fest, zäh und widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung und verleihen dem Leder einen angenehmen Griff.

Die Polyurethan-Dispersionen können je nach ihrer vorgesehenen Verwendung auch mit üblichen Modifizierungs- und Zusatzstoffen kombiniert werden, z.B. Vernetzungsmitteln, Weichmachern, Pigmenten, Füllstoffen u.a. Sie können ferner auch mit geeigneten Dis-

persionen aus natürlichen oder synthetischen Polymeren, beispielsweise Nitrocellulose, verschnitten werden.

Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

203 Teile eines handelsüblichen Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einer OH-Zahl von 55 werden in einem Rührkolben bei 130°C und 20 Torr 30 Minuten entwässert. Der Polyester wird abgekühlt, in 200 Teilen Aceton gelöst und mit 40,5 Teilen Butandiol-1,4 versetzt. Dann wird ein Gemisch aus 69,7 Teilen Toluoldiisocyanat (Isomerenverhältnis 2,4/2,6 = 80/20) und 33,6 Teilen Hexamethyldiisocyanat, sowie 0,02 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nach 3-stündigem Rühren bei 60°C wird mit 300 Teilen Aceton verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. In die so erhaltene Lösung des Präpolymeren werden 19,3 Teile einer 40%igen wässrigen Lösung des äquimolaren Additionsproduktes von Äthylendiamin an Natriumacrylat eingeührt. Nach 20 Minuten werden 500 Teile Wasser zugetropft und anschließend das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert.

Es resultiert eine sehr feinteilige, stabile Dispersion, die auch bei längerer Lagerung nicht zum Sedimentieren neigt. Trocknet man die Dispersion auf Glasplatten, so erhält man klare, hochglänzende und sehr zähe Filme, die nach DIN 53 504 eine Reißfestigkeit von 330 kp/cm² und eine Reißdehnung von 720 % besitzen.

Vergleichsversuch 1a

203 Teile des bei Beispiel 1 verwendeten Polyesters werden wie dort beschrieben entwässert, in Aceton gelöst und mit 36 Teilen Butandiol-1,4 versetzt. Die Menge des Kettenverlängerers Butandiol ist hier um die gleiche molare Menge gegenüber Beispiel 1 verringert, um die die Menge an salzgruppenhaltigem Kettenverlängerer erhöht ist. Die molare Gesamtmenge an Kettenverlängerern ist also

bei beiden Versuchen gleich. Nach Zugabe von 104,4 Teilen Toluoldiisocyanat (80/20) und 0,02 Teilen Dibutylzinndilaurat wird wie bei Beispiel 1 weitergearbeitet, wobei jedoch die gegenüber Beispiel 1 verdoppelte Menge (15,4 g, gelöst in 23 g Wasser) des salzgruppenhaltigen Kettenverlängerers (Additionsprodukt von Äthylendiamin an Natriumacrylat) eingesetzt wird.

Die nach Abdestillieren des Acetons erhaltene Dispersion ist trotz des gegenüber Beispiel 1 verdoppelten Salzgruppengehaltes sehr grobteilig und beginnt sofort zu sedimentieren. Bei geringerem Salzgruppengehalt wäre dies selbstverständlich in noch höherem Maße der Fall. Sie ist deshalb für praktische Zwecke unbrauchbar.

Vergleichsversuch 1b

Der Vergleichsversuch 1a wird wiederholt mit der äquimolaren Menge (100,8 Teile) Hexamethyldiisocyanat anstelle des Toluoldiisocyanates.

Das Präpolymere wird nach kurzer Zeit in Aceton unlöslich und fällt aus. Eine Dispersion ist damit nicht zu erhalten.

Verzichtet man hierbei auf den Einsatz von Butandiol-1,4 als Kettenverlängerer und setzt dementsprechend statt 100,8 Teilen nur 43,8 Teile Hexamethyldiisocyanat ein, so erhält man bei sonst gleichen Maßnahmen eine feinteilige, stabile Dispersion, die aber sehr weiche und daher für die meisten Zwecke ungeeignete Überzüge mit gummiartigem Griff liefert.

Vergleichsversuch 1c

241,5 Teile des Polyesters von Beispiel 1 werden entgast und bei 60°C mit 36 Teilen Toluoldiisocyanat (TDI 80) umgesetzt. Die Masse wird mit 700 Teilen Aceton verdünnt und ein Gemisch von 50 Teilen Wasser, 3,76 Teilen Äthylendiamin, 4,26 Teilen Propansulton und 19,6 Teilen 10%iger wäßriger Natronlauge zugegeben. Anschließend werden 360 Teile entsalztes Wasser zugetropft und das Aceton im Vakuum abdestilliert.

Man erhält eine Dispersion, die sich bereits nach wenigen Stunden absetzt.

Beispiel 2

401 Teile eines handelsüblichen Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol vom Molekulargewicht 2 000 werden entwässert und mit 124,9 Teilen Neopentylglykol und 230 Teilen Aceton verdünnt. Anschließend werden unter Rühren 325 Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 44,5 Teile Isophorondiisocyanat zugegeben und noch eine Stunde weitergerührt. Die Masse wird mit 900 Teilen Aceton verdünnt, auf Raumtemperatur abgekühlt und 38,5 Teile einer 40%igen wässrigen Lösung des äquimolaren Additionsproduktes von Äthylen-diamin an Natriumacrylat eingerührt. Nach 30 Minuten werden langsam 1350 Teile entsalztes Wasser zugetropft und das Aceton unter vermindertem Druck abgezogen.

Es resultiert eine sehr feinteilige, stabile Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 %. Auf Glasplatten aufgezogene Proben trocknen bei Raumtemperatur zu zähen Filmen, die nach DIN 53 504 eine Reißfestigkeit von 24 N/mm^2 , eine Reißdehnung von 430 % und eine Weiterreißfestigkeit gemäß DIN 53 775 von 56 kp/cm besitzen.

Vergleichsversuch 2a

Beispiel 2 wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle des Isophorondiisocyanates die äquimolare Menge, also 34,85 Teile Toluoldiisocyanat (TDI 80) eingesetzt werden.

Die so hergestellte Dispersion beginnt bereits nach wenigen Stunden zu sedimentieren, über Nacht hat sich ein dicker Bodensatz gebildet. Die mit 2 aromatischen Diisocyanaten hergestellte Dispersion ist deshalb für die Praxis nicht brauchbar.

12

Beispiel 3

Beispiel 2 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle des Polyesters 400 Teile Polytetrahydrofuran vom Molekulargewicht 2 000 eingesetzt werden. Das Wasser wird bei 50°C zugegeben, zusätzlich werden noch 500 Teile Tetrahydrofuran zugesetzt.

Man erhält eine feinteilige, stabile Dispersion, die bei Raumtemperatur zu zähen, leicht opaken Filmen aufrocknet. An den Filmen wird eine Reißfestigkeit von 45,3 N/mm², eine Reißdehnung von 385 % sowie eine Weiterreißfestigkeit von 66 kp/cm gemessen.

Beispiel 4

509 Teile eines handelsüblichen Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol vom mittleren Molekulargewicht 2 000 werden entwässert, mit 112,6 Teilen Butandiol-1,4 sowie 230 Teilen Aceton versetzt und mit 241,6 Teilen Toluoldiisocyanat (TDI 80) 90 Minuten bei leichtem Sieden des Acetons gerührt. Anschließend werden 42,06 Teile Hexamethyldiisocyanat und 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zugesetzt und 90 Minuten weitergerührt. Der Ansatz wird dann mit 900 Teilen Aceton verdünnt, und bei 40°C werden 63,3 Teile einer 32,8%igen wäßrigen Lösung von Natrium-Lysinat eingerührt. Nach 20 Minuten werden unter Rühren langsam 1250 ml entsalztes Wasser zugetropft und das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige, sehr stabile Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 %, die auch nach 6 Monaten Stehen bei Raumtemperatur noch keinen Bodensatz gebildet hat. Auf Glasplatten aufgezogene Proben trocknen bei Raumtemperatur zu klaren, hochglänzenden und sehr zähen Filmen, die eine Reißfestigkeit von 370 kp/cm² und eine Reißdehnung von 750 % besitzen.